

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2004年9月30日 (30.09.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/083268 A1

(51)国際特許分類: C08F 220/28, G02C 7/10 (74)代理人: 大島 正孝 (OISHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP2004/003539

(22)国際出願日: 2004年3月17日 (17.03.2004) (81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BE, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FL, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HI, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MR, MN, MW, MX, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒745-0053 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).

(72)発明者: および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 竹中 順治 (TAKENAKA, Junji) [JP/JP]; 〒745-0053 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP), 鈴洋信 (NAGOHI, Hiironobu) [JP/JP]; 〒745-0053 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP), 百田 清二 (MOMODA, Junji) [JP/JP]; 〒745-0053 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
国際検査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドンスノート」を参照。

(54)Title: POLYMERIZATION CURABLE COMPOSITION

(54)発明の名称: 聚合硬化性組成物

(57)Abstract: A polymerization curable composition which comprises a specific polyfunctionally polymerizable monomer having a molecular structure affording a polymer having a L scale Rockwell's hardness of 60 or more by homopolymerization, an another specific polyfunctionally polymerizable monomer and a photochromic compound; a base material for a photochromic lens comprising the cured product from the composition; and a lens using the base material. The base material and the lens exhibit a high coloring density, a high color disappearance rate and good photochromic characteristics, and are excellent in characteristics of the base material such as hardness, heat resistance and impact resistance of a cured product, and further has such a strength (toughness) sufficient for use in a rimless spectacle.

(57)要約: 単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウェル硬度が60以上となるような硬い分子構造を有する特定の多官能重合性モノマーと、特定の多官能重合性モノマーおよびフォトクロミック化合物を含有する重合硬化性組成物並びにその硬化体であるフォトクロミックレンズ基材、それを基材とするレンズ。これらの基材およびレンズは、発色濃度が高く、退色速度が速く、良好なフォトクロミック特性を示し、さらにその硬化体の硬度、耐熱性、耐衝撃性といった基材特性が優れると同時に、リムレス眼鏡にも使用し得る強度(剛性)をも併せ持つ。

WO 2004/083268 A1

明細書

重合硬化性組成物

5 標題分野

本発明は、優れたフォトクロミック特性と優れた強度特性を兼ね備えた硬化体からなるフォトクロミックレンズ基材、それを与える重合硬化性組成物およびフォトクロミックレンズに関する。

10 従来の技術

フォトクロミック眼鏡とは、太陽光のような紫外線を含む光が照射される屋外ではレンズが速やかに着色してサングラスとして機能し、そのような光の照射がない屋内においては退色して透明な通常の眼鏡として機能する眼鏡であり、近年その需要は増大している。

15 フォトクロミック性を有するプラスチックレンズの製造方法の一つとして、モノマーにフォトクロミック化合物を溶解させそれを重合させることにより直接フォトクロミックレンズを得る方法（以下、練り込み法という）が知られている。

この方法は、フォトクロミック性の付与をレンズ成形と同時に行なうものであり、一旦レンズを成形してから後でフォトクロミック性を付与するための処理を行なう方法と比べて一段階でフォトクロミック性プラスチックレンズが得られるという利点を有している。

20 フォトクロミック性はフォトクロミック化合物が光エネルギーを吸収して可逆的な構造変化を起すことにより発現するのであるが、練り込み法で得られるフォトクロミック性プラスチックレンズにおいては、フォトクロミック化合物が樹脂マトリックス中に分散しているため、発色濃度や退色速度といったフォトクロミック特性に関してフォトクロミック化合物が本来有する特性を十分に発揮できないことが多い。これは、モノマー溶液中に比べてこのようなマトリックス中では自由空間が圧倒的に小さいためこのような構造変化が制約を受け易いという理由

によるものである。特に硬度および耐熱性の高い樹脂マトリックスに高分子量のフォトクロミック化合物を分散させた場合にその傾向は顕著である。例えば、プラスチックレンズ基材として汎用されている樹脂組成物に分子量300以上のフォトクロミック化合物を分散させた場合には、フォトクロミック化合物の退色半減期は大幅に長くなり(退色速度が大幅に遅くなり)、樹脂マトリックス中の退色速度はモノマー溶液中の退色速度の50倍以上になってしまうことがある。

国際公開第01/05854号パンフレットには、このような問題のない、即ち優れたフォトクロミック特性を有し硬度および耐熱性が高いフォトクロミック性硬化体を与える硬化性組成物として、(A)単独重合したときに得られる重合体のJスケールロックウエル硬度が40以下である重合性モノマー、(B)単独重合したときに得られる重合体のJスケールロックウエル硬度が60以上である3官能以上の中官能性重合性モノマー、(C)単独重合したときに得られる重合体のJスケールロックウエル硬度が60以上である2官能性重合性モノマーおよび(D)フォトクロミック化合物を含んでなる重合硬化性組成物(以下、従来組成物ともいう)が開示されている。

上記従来組成物は練り込み法でフォトクロミック性プラスチックレンズを製造する際の原料組成物として極めて有用なものであるが、該組成物を硬化させて得られた硬化体を最近流行しているリムレス眼鏡すなわちレンズに直接穴をあけてフレームを固定した縁のない眼鏡のレンズ基材として用いようとした場合、レンズ基材にドリルを用いて穿孔加工する際に亀裂が入ったり、あるいは穿孔加工時に特に問題がない場合でも固定されたフレームに負荷をかけると固定部のレンズが破損したりするという問題が発生することが明らかとなった。

発明の開示

本発明の目的は、発色濃度が高く、退色速度が速いといった優れたフォトクロミック特性を示し、しかも硬度や耐熱性が高いといった優れた基材特性を有すると同時に、リムレス眼鏡に使用できる強度や韌性をも兼ね備えたフォトクロミック性レンズ基材を提供することにある。

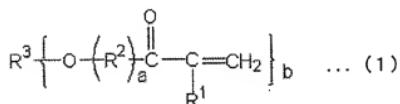
本発明の他の目的は、上記レンズ基材を与える重合硬化性組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、本発明のレンズ基材を用いたフォトクロミックレンズを提供することにある。

5 本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになろう。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、

(I) 下記式(1)

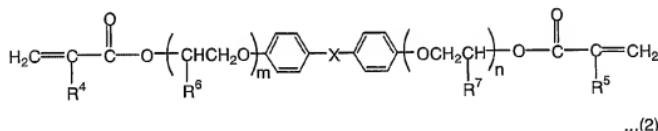


式中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、基 $-\text{R}^2-$ は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、
 10 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ または $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ で表される基であり、 R^3 は3~6価の有機残基であり、 a は0~3の整数であり、 b は3~6の整数である、

で表される多官能重合性モノマー

(II) 下記式(2)

15



式中、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基であり、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1~2のアルキル基であり、基
 20 $-\text{X}-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ で表される基であり、 m および n は $m+n$ が0~30となる整数である、

で表される2官能重合性モノマー、および

(III) フォトクロミック化合物、

を含有してなる重合硬化性組成物の硬化体からなり、

該硬化体中におけるフォトクロミック化合物(III)の退色半減期が該重合硬化性

5 組成物中におけるフォトクロミック化合物(III)の退色半減期の30倍より短く、
そして引張り強度が1.5Kgf以上である、

ことを特徴とするフォトクロミックレンズ基材によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、

(I) 上記式(1)で表される多官能重合性モノマー

10 (II) 上記式(2)で表される2官能重合性モノマー

(III) 上記重合性モノマー(I)および(II)とは異なる他の重合性モノマー

(IV) フォトクロミック化合物 および

(V) 熱重合開始剤

を含有してなりそして全重合性モノマーを基準にして上記多官能重合性モノマー

15 (I)、上記2官能重合性モノマー(II)および他の重合性モノマー(III)の含有量がそれぞれ1～15重量%、10～80重量%および5～89重量%である、
ことを特徴とする重合硬化性組成物(以下、熱重合硬化性組成物といふことがある)によって達成される。

また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、

20 (I) 上記式(1)で表される多官能重合性モノマー

(II) 上記式(2)で表される2官能重合性モノマー

(III) 場合により、上記重合性モノマー(I)および(II)とは異なる他の重合性モノマー

(IV) フォトクロミック化合物 および

25 (V) 光重合開始剤

を含有してなりそして全重合性モノマーを基準にして上記多官能重合性モノマー

(I)、上記2官能重合性モノマー(II)および他の重合性モノマー(III)の含有量がそれぞれ1～60重量%、10～90重量%および0～89重量%である、

ことを特徴とする重合硬化性組成物（以下、光重合硬化性組成物ということがある）によって達成される。

最後に、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、本発明の上記フォトクロミックレンズ基材、ハードコート層およびこれらの基材とハードコート層との間に存在し且つ鉛筆硬度がハードコート層の鉛筆硬度よりも低い、該基材とハードコート層を接合するための緩衝層からなることを特徴とするフォトクロミックレンズによって達成される。

発明を実施するための最良の形態

10 本発明のフォトクロミックレンズ基材は、前記式（1）で表される多官能重合性モノマー、前記式（2）で表される2官能重合性モノマーおよびフォトクロミック化合物を含有してなる重合硬化性組成物の硬化体からなる。そして該硬化体中におけるフォトクロミック化合物は、その退色半減期が該フォトクロミック化合物の該重合硬化性組成物中における退色半減期の30倍より短く、且つ該硬化15 体の引張り強度は15Kgf以上、好ましくは20Kgf以上である。

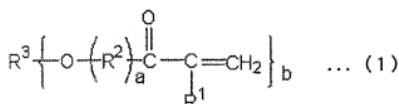
ここで、退色半減期とは、後述する実施例で定義されるように、光照射してフォトクロミック化合物を発色状態にした後光照射を止めたときに、最大波長における吸光度が発色時の1/2まで低下するのに要する時間を意味し、フォトクロミック特性のうち最も重要な特性のひとつである退色速度の指標となる値である。
20 該基材中のフォトクロミック化合物の退色半減期が、硬化前の重合硬化性組成物中の該フォトクロミック化合物の退色半減期の30倍より短く、好ましくは10倍より短く、より好ましくは7倍より短く、特に好ましくは5倍より短いことは、優れたフォトクロミック特性を有することを意味する。また、硬化体における退色半減期そのものは、好ましくは4分以内、より好適には2分以内である。

25 また、引張り強度とは、耐穿孔加工強度の指標となるものであり、厚さ2±0.5mmの、湾曲していくてもよい盤状の試験片であって、その主表面の面積が10~40cm²である試験片を準備し、その重心またはその近傍を通る任意の直線と試験片周縁との2つの交点からそれぞれ4mm内側の当該直線上の2点をそれ

ぞれ中心として、試験片に直径 2 mm ϕ の 2 つの穴をドリル加工により穿孔し、次いで得られた 2 つの穿孔にそれぞれ直徑 1. 6 mm ϕ のステンレス製の棒を貫通せしめた後にこれら 2 本の棒をそれぞれ引張り試験機の上下のチャックに固定し、5 mm／分の速度で引張ったときの引張り強度を意味する。なお、上記定義 5 に示される引張り強度試験において、試験片の破壊は通常ドリル穿孔された孔の近傍で起こり、通常眼鏡レンズとして使用されるものに関しては、引張り強度は基材の形状には殆ど影響を受けない。また、通常の使用形態に加工される前および後の眼鏡レンズの形状および大きさは上記試験片の範囲内であることから、上記引張り強度はそのまま眼鏡レンズの耐穿孔加工強度の指標となる。但し、上記 10 引張り強度を眼鏡レンズの耐穿孔加工強度の指標とする場合には、実際に使用する形状に加工した眼鏡レンズについてリムレスフレーム（即ち、蝶番と連結したアーム部材）を取り付ける位置とほぼ同じ位置となるように 2 つの孔を穿孔し、引張り試験を行なうのが好適である。

リムレス眼鏡に使用するためには、引張り強度は、15 Kgf 以上、好ましく 15 は 20 Kgf 以上である。引張り強度が 15 Kgf 以上であることは、リムレス眼鏡のモニター使用において良好な結果を示すことおよび基材の任意の位置にドリル加工により直徑 2 mm ϕ の穴を 2, 100 rpm の回転数で激しく（目安として、1 穴／1 秒以内の速度で）穿孔した時に、大きなクラックが入らず、クラックの長さが 0. 4 mm 以内に収まることに対応している。

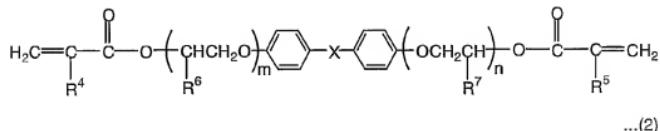
20 次に、本発明においては、(I) 下記式 (1)



式中、R¹ は水素原子またはメチル基であり、基-R²-は-CH₂CH₂O-、-CH₂CH(CH₃)O- または-C(=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH-₂O-で表される基であり、R³ は 3~6 個の有機残基であり、a は 0~3 の整数であり、b は 3~6 の整数である、
25

で表される多官能重合性モノマーが使用される。該モノマーは、前記の国際公開第01/05854号パンフレットに開示されている従来組成物における(B)成分、すなわち、単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウエル硬度が60以上である3官能以上の重合性モノマーである。該モノマーを使用することにより、特に退色半減期に代表されるフォトクロミック特性に優れた硬化体を得ることができる。多官能重合性モノマーのうち、入手の容易さを考慮し、好適に使用できるものを具体的に例示すれば、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテラメタクリレート、テトラメチロールメタンテラアクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトルテラメタクリレート、カブロラクタン変性ジトリメチロールプロパンテラアクリレート、カブロラクタン変性ジトリメチロールプロパンテラメタクリレート、カブロラクタン変性ジペンタエリスリトールヘキサクリレート等を挙げができる。これらは、単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。

20 本発明においては、(II) 下記式(2)



式中、R⁴ および R⁵ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基であり、R⁶ および R⁷ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～2のアルキル基であり、基

—X—は—O—、—S—、—S (=O) ₂—、—C (=O)—O—、—CH₂—、
—CH=CH—または—C (CH₃) ₂—で表される基であり、mおよびnはm
+ nが0～30となる整数である。

で表される2官能重合性モノマーが使用される。該2官能重合性モノマーは、m
5 + nが8未満の場合には、国際公開第01/05854号パンフレットに開示さ
れている従来組成物における(C)成分、すなわち、単独重合したときに得られ
る重合体のLスケールロックウェル硬度が60以上である2官能重合性モノマー
に含まれるモノマーであり、またm+nが8以上の場合には従来組成物における
10 (A)成分、すなわち、単独重合したときに得られる重合体のLスケールロック
ウェル硬度が40以下である重合性モノマーに含まれるモノマーである。Lスケ
ールロックウェル硬度とは、JIS K 7202に基づき決定される値であって、
具体的には、硬化体試験片の表面に径6.350mmの剛球からなる圧子を用い
て、基準荷重である10Kgfを加え、次に試験荷重である60Kgfを加え、
再び基準荷重に戻したとき、前後2回の基準荷重における圧子の浸入深さの差h
15 (単位mm)から、130-500hという計算式により求めた値である。

前記2官能重合性モノマーを使用することにより、特に強度および韌性に優れ
た硬化体を得ることができる。該2官能重合性モノマーのうち、入手の容易さを
考慮し、好適に使用できるものを具体的に例示すれば、2, 2-ビス[4-(メ
タクリロイコキシポリエトキシ)フェニル]プロパン(m+nの平均値が2のも
20 の)、同(m+nの平均値が2.6のもの)、同(m+nの平均値が4のもの)、同
(m+nの平均値が10のもの)、同(m+nの平均値が30のもの)、2, 2-
ビス[4-(アクリロイコキシポリエトキシ)フェニル]プロパン(m+nの平
均値が4のもの)、2, 2-ビス[4-(メタクリロイコキシポリプロポキシ)フ
エニル]プロパン(m+nの平均値が4のもの)、同(m+nの平均値が10のも
25 の)、ビス[4-(メタクリロイコキシポリエトキシ)フェニル]メタン(m+n
の平均値が4のもの)、ビス[4-(メタクリロイコキシポリエトキシ)フェニル]
スルホン(m+nの平均値が4のもの)等が挙げられる。これらは、単独で使用
してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。

2官能重合性モノマー（II）として、上記式（2）において $m+n$ が0～5である第1の2官能重合性モノマーと上記式（2）において $m+n$ が6～30である第2の2官能重合性モノマーとを、第2の2官能重合性モノマーが第1の2官能重合性モノマーの3倍モル以下、好ましくは0～2倍モルとなる割合で用いる
5 のが好ましい。

式（2）において、 $m+n$ が0～5である第1の2官能重合性モノマー（従来組成物の成分Cに該当するものが多い）を具体的に例示すると、2, 2-ビス【4-(メタクリロイロキシ)フェニル】プロパン ($m+n$ の平均値が0のもの)、2, 2-ビス【4-(メタクリロイロキシエトキシ)フェニル】プロパン ($m+n$ の平均値が2のもの)、2, 2-ビス【4-(メタクリロイロキシジエトキシ)フェニル】プロパン ($m+n$ の平均値が4のもの)、2, 2-ビス【4-(アクリロイロキシエトキシ)フェニル】プロパン ($m+n$ の平均値が2のもの)、2, 2-ビス【4-(メタクリロイロキシプロポキシ)フェニル】プロパン ($m+n$ の平均値が2のもの)、ビス【4-(メタクリロイロキシジエトキシ)フェニル】メタン
10 ($m+n$ の平均値が4のもの)、ビス【4-(メタクリロイロキシエトキシ)フェニル】スルホン ($m+n$ の平均値が2のもの)等が挙げられる。

式（2）において、 $m+n$ が0～30である第2の2官能重合性モノマーを具体的に例示すると、2, 2-ビス【4-(メタクリロイロキシポリエトキシ)フェニル】プロパン ($m+n$ の平均値が10のもの)、同 ($m+n$ の平均値が30のもの)、2, 2-ビス【4-(アクリロイロキシポリエトキシ)フェニル】プロパン ($m+n$ の平均値が10のもの)、2, 2-ビス【4-(メタクリロイロキシポリエトキシ)フェニル】プロパン ($m+n$ の平均値が10のもの)、ビス【4-(メタクリロイロキシポリエトキシ)フェニル】メタン ($m+n$ の平均値が10のもの)、ビス【4-(メタクリロイロキシポリエトキシ)フェニル】スルホン ($m+n$ の平均値が10のもの)等が挙げられる。
20

第2の2官能重合性モノマーが第1の2官能重合性モノマーの3倍モルを超えると、リムレス眼鏡として使用し得る強度(韌性)も得られなくなることがある。

重合硬化性組成物には、重合性モノマーとして、前記成分（I）、成分（II）以

外の他の重合性モノマーを含有することができる。他の重合性モノマーとしてはレスケールロックウエル硬度が60以上である3官能以上の多官能重合性モノマー以外のモノマーであれば公知のモノマーが何ら制限無く使用できる。例えば国際公開第01/05854号パンフレットに開示されている硬化性組成物（従来組成物）で使用されている（A）成分および（C）成分（但し特定2官能モノマーは除く）として例示されている下記モノマーが好適に使用できる。

（A）成分としては、例えば平均分子量526のポリエチレングリコールメタクリレート、平均分子量360のポリエチレングリコールメタクリレート、平均分子量475のメチルエーテルポリエチレングリコールメタクリレート、平均分子量1,000のメチルエーテルポリエチレングリコールメタクリレート、平均分子量375のポリプロピレングリコールメタクリレート、平均分子量430のポリプロピレングリコールメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、エチレングリコールグリシジルエーテル、プロピレングリコールグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジアクリレートおよびノナエチレングリコールジアクリレート等が使用できる。

（C）成分としては、例えばジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、テトラプロピレングリコールジメタクリレート、ノナエチレングリコールジメタクリレート、ノナプロピレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、1,9-ノニレングリコールジメタクリレート、ネオペンチレングリコールジメタクリレート等が使用できる。

また、他の重合性モノマーとしては、（A）成分および（C）成分以外の重合性モノマーとして、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、酒石酸ジアリル等の多価アリル化合物；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ベンジル等のアクリル酸エステル化合物およびメタクリル酸エステル化合物；スチレン、クロロス

チレン、メチルスチレン、ビニルナフタレン、 α -メチルスチレンダイマー、ブロモスチレン、ジビニルベンゼン等のビニル化合物等も使用できる。

さらに、その他のモノマーとしては、2～6官能重合性ポリウレタンオリゴマー、2～6官能重合性ポリエステルオリゴマーも好適に使用できる。

5 2～6官能重合性ポリウレタンオリゴマーとは、種々のジイソシアネート、ポリオールより合成されたポリウレタン骨格に残ったイソシアネート基に、ヒドロキシアクリル酸、若しくはヒドロキシメタクリル酸を付加させたものである。ジイソシアネートの具体例としては、トリレンジイソシアネート、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジ
10 イソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。また、ポリオールの具体例としては、ポリプロピレンオキサイドジオール、コポリエチレンオキサイド-プロピレンオキサイドジオール、ポリテトラメチレンオキサイドジオール、エトキシ化ビスフェノールA、エトキシ化ビスフェノ
15 ルSスピログリコール、カブロラクトン変性ジオール、カーボネートジオール、ポリエステルジオール等が挙げられる。

2～6官能重合性ポリウレタンオリゴマーは、単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。

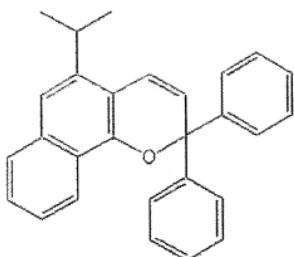
20 2～6官能重合性ポリエステルオリゴマーとは、種々のポリオールと多塩基酸より合成されたポリエステル骨格に残った水酸基に、アクリル酸、若しくはメタクリル酸を縮合させたものである。ポリオールの具体例としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等、多塩基酸の具体例としては、無水フタル酸、アジピン酸、トリメリット酸等が挙げられる。
25 2～6官能重合性ポリエステルオリゴマーは、単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。

上記式（2）で表される2官能重合性モノマーとその他の重合性モノマーとしての2～6官能重合性ポリウレタンオリゴマーとの組合せはフォトクロミック特

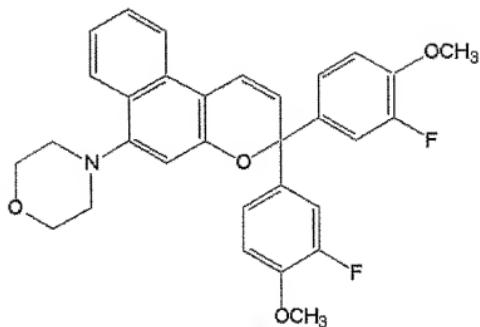
性とりムレス眼鏡に使用しうる強度と韌性とのバランスの良さを硬化体に与えるので好ましい。

重合硬化性組成物においては、得られる硬化体の物性バランスの観点から該硬化体に含まれる全重合性モノマーの組成は、多官能重合性モノマー（I）、2官能重合性モノマー（II）および他の重合性モノマー（III）がそれぞれ1～60重量%、
5 10～90重量%および0～89重量%であるのが好ましく、それぞれ3～50重量%、20～60重量%および30～77重量%であるのがより好ましい。

重合硬化性組成物における成分（III）のフォトクロミック化合物としては、クロメン化合物、フルギミド化合物、スピロオキサジン化合物等の公知のフォトクロミック化合物が特に限定されず使用できる。そのうち、分子量が200以上、特に500以上の高分子量フォトクロミック化合物を用いたときに本発明の効果、特に硬化体としたときに良好なフォトクロミック特性を示すという効果が顕著であることからこののようなフォトクロミック化合物を使用するのが好適である。これらフォトクロミック化合物の中でも、クロメン化合物は、フォトクロミック特性が他の系列の化合物よりも高く、又発色濃度、退色速度等も優れているため、特に好適に使用することができる。本発明で好適に使用できるフォトクロミック化合物を具体的に例示すれば、次のようなものを挙げることができる。これら化合物は単独でまたは2種以上一緒に使用することができる。通常は発色時の色調を調整するため1種若しくは2種以上の他のフォトクロミック化合物（下記化合物およびそれ以外のフォトクロミック化合物を含む）と併用することが多い。
10
15
20

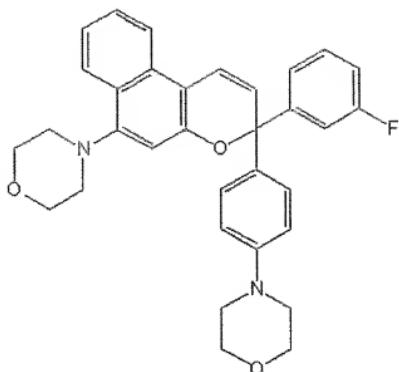


分子量 376

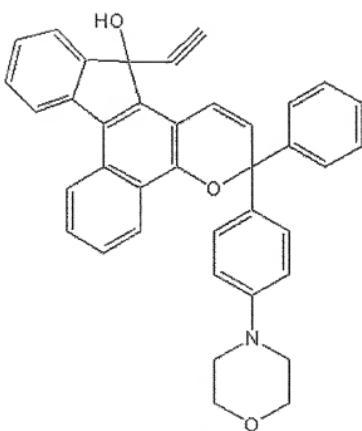


分子量 515

14

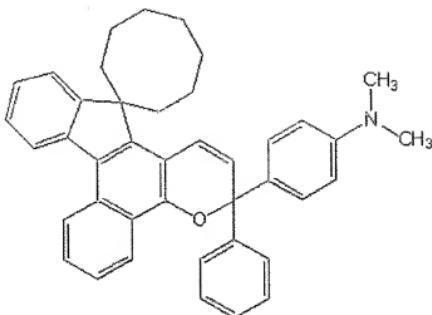


分子量 522

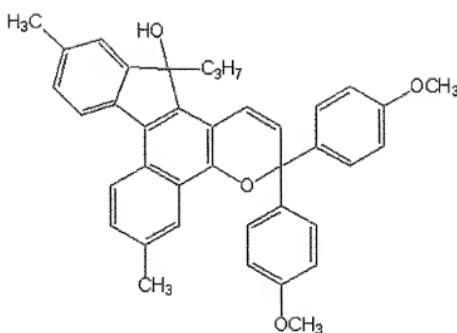


分子量 547

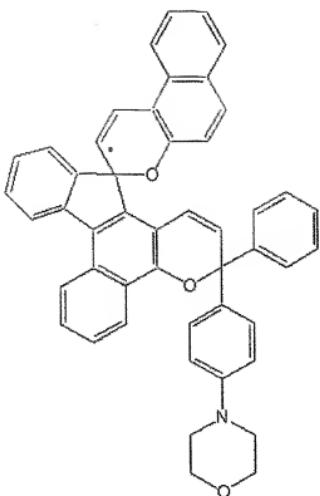
15



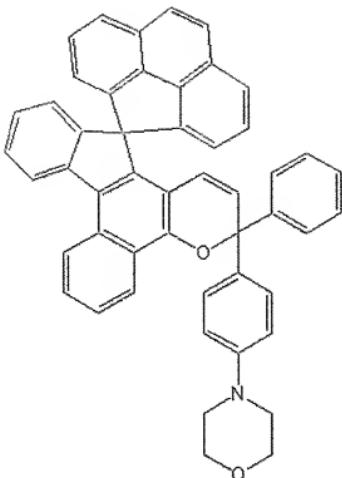
分子量 561



分子量 568



分子量 673



分子量 681

硬化性組成物に含まれるフォトクロミック化合物の量は、特に限定されないが、

5 均一分散性の観点から、全重合性モノマー100重量部に対して、好ましくは0.001～5重量部、特に好ましくは0.01～2重量部である。

また、重合硬化性組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲内で、フォトクロミック化合物の耐久性の向上、発色速度の向上、退色速度の向上や成形性の向上のために、添加剤をさらに添加することもできる。好適に使用できる添加剤と

10 しては、界面活性剤、酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料、香料等を挙げることができる。

界面活性剤の添加量は、全重合性モノマー100重量部に対して、好ましくは

0～20重量部である。酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、紫外線安定剤、紫外線吸

15 収剤、離型剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料および香料等の

添加量は、それぞれ全重合性モノマー 100 重量部に対して、好ましくは 0 ~ 2 重量部である。

上記重合硬化性組成物を硬化させて硬化体を製造する方法は特に限定されず、所定量の各成分を秤り取り適宜混合すればよい。混合の順序等も特に限定されな
5 い。
い。硬化工法も特に限定されず、熱および／または光により硬化することができ、必要に応じて重合開始剤を使用することもできる。

例えば、本発明の重合硬化性組成物を光硬化させる場合、組成物をエラストマーガスケットまたはスペーサー等で保持されているモールド間に注入し、例えばメタルハライドランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高压水銀ランプ、
10 殺菌ランプ、キセノンランプ、タングステンランプ、螢光灯等を光源として、活性エネルギー線を照射する。活性エネルギー線の照射に当たっては、フォトクロミック化合物による活性エネルギー線の吸収（一般に、380 ~ 400 nm程度の紫外線を吸収することにより発色する）を防止するために、例えば400 nm以下の波長をカットするために紫外線カットフィルターを使用するのが好適である。
15

熱による硬化に用いられる熱重合開始剤については特に制限されないが、具体的には、ベンゾイルパーオキサイド、D-クロロベンゾイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイドの如きジアシルパーオキサイド；t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシジカルボネート、クミルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシソブチレートの如きパーオキシエステル；ジイソプロピルパーオキシジカルボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカルボネート、ジ-sec-ブチルオキシカルボネートの如きパーカーボネート；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カーボニトリル)の如きアゾ化合物等を挙げることができる。

また、光による硬化に用いられる光重合開始剤についても特に制限されないが、

具体的には、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾフェノール、アセトフェノン、4-, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-イソプロピルオキサントン、ビス(2-, 4-, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルフオスフィンオキサイド、ビス(2-, 6-ジメトキシベンゾイル)-2-, 4-, 4-トリメチルベンチルフオスフィンオキサイド等を挙げることができる。

10 該重合開始剤の量は特に限定されないが、重合を十分に進行させ、かつ過剰な重合開始剤を硬化体中に残さないとの観点から、全重合性モノマー100重量部に対して、好ましくは0.001~1.0重量部、特に好ましくは0.01~3重量部である。

上記重合硬化性組成物は、熱重合開始剤を含有するものにあっては、重合硬化性組成物が含有する全重合性モノマーを基準にして上記多官能重合性モノマー(I)および上記2官能重合性モノマー(II)をそれぞれ1~1.5重量%、好ましくは3~1.0重量%および1.0~8.0重量%、好ましくは2.0~6.0重量%で含有するのが好ましく、また光重合開始剤を含有するものにあっては、重合硬化性組成物が含有する全重合性モノマーを基準にして上記多官能重合性モノマー(I)および上記2官能重合性モノマー(II)をそれぞれ1~6.0重量%および1.0~9.0重量%、特に1.0~6.0重量%および2.0~9.0重量%で含有するのが好ましい。

熱重合開始剤を含む前者の重合硬化性組成物に関し、多官能重合性モノマー(I)の含有量が1重量%未満の場合には、十分なフォトクロミック特性が得られず、また1.5重量%を超える場合には、リムレス眼鏡に必要とされる強度や韌性が得られ難い。多官能モノマー(I)の好ましい含有量は、2官能重合性モノマー(II)の含有量に依存し、成分(II)が4.0重量%未満の場合には、1~1.0重量%であり、成分(II)の含有量が4.0重量%以上の場合には、3~1.5重

量%である。そうすることにより、特にフォトクロミック特性と強度のバランスに優れた硬化体を得ることができる。また、2官能重合性モノマー(II)の含有量が10重量%未満の場合には、リムレス眼鏡に必要とされる強度あるいは韌性が得られず、また80重量%を超える場合には、組成物として見た場合において5は粘度が高すぎて取り扱いが困難になるという問題を生じ、硬化体として見た場合においては構造が剛直すぎるためフォトクロミック化合物の分子運動が制限されて、満足できるフォトクロミック特性を得ることができなくなり退色半減期が遅くなるという問題を生じる。

光重合開始剤を含む後者の重合硬化性組成物に関し、多官能重合性モノマー10(I)の含有量が1重量%未満の場合には、十分なフォトクロミック特性が得られず、また60重量%を超える場合には、リムレス眼鏡に必要とされる強度や韌性が得られ難い。多官能モノマーの好ましい含有量は、その構造に依存し、R¹がメチル基で、かつaが0のものでは、10～30重量%、特に15～25重量%であり、それ以外のものでは、30～60重量%、特に40～60重量%である15の好ましい。そうすることにより、特にフォトクロミック特性と強度のバランスに優れた硬化体を得ることができる。また、2官能重合性モノマー(II)の含有量が10重量%未満の場合には、リムレス眼鏡に必要とされる強度あるいは韌性が得られず、また90重量%を超える場合には、組成物として見た場合において粘度が高すぎて取り扱いが困難になるという問題を生じ、硬化体として見た場20合においては構造が剛直すぎるためフォトクロミック化合物の分子運動が制限されて、満足できるフォトクロミック特性を得ることができなくなり、退色半減期が遅くなるという問題を生じる。

本発明によれば、上記の如く、

- (I) 上記式(1)で表される多官能重合性モノマー
- 25 (II) 上記式(2)で表される2官能重合性モノマー
- (III) 場合により、上記重合性モノマー(I)および(II)とは異なる他の重合性モノマー
- (IV) フォトクロミック化合物 および

(V) 光重合開始剤

を含有してなりそして全重合性モノマーを基準にして上記多官能重合性モノマー

(I)、上記2官能重合性モノマー (II) および他の重合性モノマー (III) の含

有量がそれぞれ1～60重量%、好ましくは10～60重量%、10～90重量%，

5 好ましくは20～90重量%、および0～89重量%、好ましくは0～70重量%

である、ことを特徴とする光重合硬化性組成物、並びに

(I) 上記式 (1) で表される多官能重合性モノマー

(II) 上記式 (2) で表される2官能重合性モノマー

(III) 上記重合性モノマー (I) および (II) とは異なる他の重合性モノマー

10 (IV) フォトクロミック化合物 および

(V) 熱重合開始剤

を含有してなりそして全重合性モノマーを基準にして上記多官能重合性モノマー

(I)、上記2官能重合性モノマー (II) および他の重合性モノマー (III) の含

有量がそれぞれ1～15重量%、好ましくは3～10重量%、10～80重量%，

15 好ましくは20～60重量%、および5～89重量%、好ましくは30～77重

量%である、ことを特徴とする熱重合硬化性組成物が好ましい重合硬化性組成物

として提供される。

上記光重合硬化性組成物および熱重合硬化性組成物において、2官能重合性モノマー (II) が上記式 (2) において $m+n$ の平均値が0～5である第1の2官

20 能重合性モノマーと上記式 (2) において $m+n$ の平均値が6～30である第2

の2官能重合性モノマーとからなりそして第2の2官能重合性モノマーが第1の

2官能重合性モノマーの3倍モル以下である、ことがさらに好ましい。

重合硬化性組成物を硬化させることにより得られる硬化体はフォトクロミック

特性、硬度および強度、韌性が高いという優れた特徴を有する。該硬化体は、こ

25 のような優れた特徴を有するため、光学物品特にリムレス眼鏡用のフォトクロミ

ック性プラスチックレンズ基材として特に好適に使用できる。本発明の硬化体を

このような用途に使用する場合には、適当な形状に成型、加工されたレンズ基材

をそのままレンズとして使用することもできるが、必要に応じて表面加工を施し

てレンズとすることもできる。即ち、シランカップリング剤やケイ素、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウム、スズ、タングステン等のゾル成分を主成分とするハードコート剤による処理、 SiO_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の金属酸化物の薄膜の蒸着や有機高分子の薄膜の塗布による反射防止処理等を施し、レンズと
5 することができる。

特に、ハードコート剤による処理の場合には、ハードコート層が硬化の工程において収縮することが起り、このことにより基材には応力が残る状態となる。その結果、ハードコート層を形成した後では、基材の引張り強度は形成前に比べておよそ30～50%程度低下する場合があり、結果として、リムレス眼鏡として
10 実用に耐えうる強度を確保することができなくなる場合がある。

本発明においては、上記の問題を解決するため、基材上に、直接、ハードコート層を形成するのではなく、基材上に、基材および前記ハードコート層に密着性を有し且つその鉛筆硬度がハードコート層の鉛筆硬度よりも低い緩衝層を介してハードコート層を形成することが好ましい。該緩衝層を介して基材とハードコート層を接合することによりハードコート層形成時に基材に加わる応力を緩和させることができるとため、基材そのものの有する引張り強度を確保することができ、結果として、優れたフォトクロミック特性を有し、ハードコート層を形成させながらもリムレス眼鏡として使用し得る強度を確保することができる。

上記緩衝層は、基材および前記ハードコート層に密着性を有し且つハードコート層より柔らかいものであれば特に限定されない。上記柔らかさの指標としては例えば鉛筆硬度を用いることができる。緩衝層の鉛筆硬度はハードコート層の鉛筆硬度より低ければよいが、効果の観点から緩衝層の鉛筆硬度は6H以下、特に4H以下であるのが好適である。このような鉛筆硬度を有する緩衝層としては、一般にプラスチックレンズ用のプライマーとして使用されているプライマーを塗
20 布・硬化させて得られる樹脂層、またはハードコート層形成用のハードコート用コーティング剤と類似の組成を有し、硬化層を軟質化するための成分を含むコーティング剤を塗布・硬化させて得られる層などが適用できる。より具体的にはボリウレタン系、ポリエステル系、ポリビニルアセタール系、エポキシ系等の樹脂
25

系プライマーを塗布・硬化して得られる樹脂層、ハードコート層に使用されるシリコンカップリング剤やケイ素、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウム、スズ、タンゲステン、チタン等のゾル成分を含むハードコート用コーティング剤に上記のような樹脂系プライマーを添加したものを塗布・硬化して得られる樹脂層等を
5 挙げることができる。

なお、本発明で使用する基材を含めて従来組成物の硬化体のハードコート層に対する密着性は良好であるため、密着性の観点からこれら基材にプライマーを施用する必要は特になく、生産性やコストの観点からは特に必要がない限りプライマーを施用することは通常行なわれていない。

10 前記緩衝層を形成するために好適に使用されるプライマーの中でも応力緩和能の高さからウレタン系のものを使用するのが好適であり、ポットライフおよび硬化の容易さの点からブロック型ポリイソシアネートとポリオールを主成分とする熱硬化性ウレタンプライマーを使用するのが特に好ましい。

ブロック型ポリイソシアネートの具体例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネートの如き各種イソシアネートをベースとし、末端をフェノール、 ϵ -カプロラクタム、活性メチレン、MEKオキシム、各種アミン類等でブロックしたものが挙げられる。

また、ポリオールの具体例としては、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリエーテルポリオール；アジピン酸と各種のグリコールや多価アルコールからなるアジペート系ポリオール、 ϵ -カプロラクトンと各種のグリコールや多価アルコールからなるポリカプロラクロンポリオール、テレフタル酸やイソフタル酸と各種のグリコールや多価アルコールからなる芳香族ポリエステルポリオール、エチレンカーボネート等と各種のグリコールからなるポリカーボネートジオールの如きポリエステルポリオール；ポリブタジエンポリオール、水添ポリブタジエンポリオール、水添イソブレンポリオールの如きポリオレフィン系ポリオール；水酸基有する（メタ）アクリルモノマーと（メタ）アクリル酸エステル、スチレン等と共に重合して得られるアクリルポリオール等が

挙げられる。

これらブロックイソシアネートとポリオールを主成分とする熱硬化型ウレタンプライマーは、通常各種の溶剤に希釈したかたちで使用される。該溶剤としては、酢酸ブチル、メトキシプロピルアセテート、ソルベントナフサ等が挙げられる。

5 热硬化型ウレタンプライマーを硬化する際には、三級アミン類、有機すず化合物等公知の触媒が用いられる。

基材に緩衝層を形成させる方法は特に限定されず、例えばディッピング、スピンコーティング、ディップスピンコーティング等の方法が挙げられる。熱硬化型のものは、例えば70℃から130℃の温度で10～120分間加熱することに
10 より行うことができ、また光硬化型のものは、例えば紫外線等のエネルギー線を10秒～5分間照射することにより行うができる。このようにして得られる緩衝層の膜厚は、0.1～10μmであることが好ましい。0.1μmより薄い場合は、密着性が低下し、また10μmより厚い場合は、フォトクロミック特性が損なわれる場合があり、好ましくない。なお、プライマー液を塗布する前に、密着性を向上させるため、基材を有機溶剤による脱脂処理、塩基性または酸性水溶液による化学的処理、研磨剤を用いた研磨処理、大気圧プラズマおよび低圧プラズマ等を用いたプラズマ処理、コロナ放電処理、火炎処理またはUVオゾン処理等の前処理を行うことが好ましい。

本発明の光学物品は、上記のようにして緩衝層が形成された基材の当該緩衝層
20 上にハードコート層を得ることにより得ることができる。ハードコート層の形成は、従来の方法と特に変わることろはなく、ハードコート用コーティング剤（ハードコート液）を上記緩衝層上に塗布し、硬化することにより行なうことができる。ハードコート液の種類、ハードコート層の形成方法については特に限定されず、公知のものおよび公知の方法が使用し得る。

25 例えば、ハードコート液としては、前述したように、シランカップリング剤やケイ素、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウム、スズ、タンクスチタン等のゾル成分を主成分とするものが使用される。

また緩衝層上にハードコート層を形成させる方法は特に限定されず、ディッピ

ング、スピニコーティング、ディップスピニコーティング等の方法が挙げられる。

熱硬化型のものは、例えば、70℃から130℃の温度で10～120分間加熱することにより行うことができ、また光硬化型のものは、例えば紫外線等のエネルギー線を10秒～5分間照射することにより行うができる。なお、ハードコート液を塗布する前に、密着性を向上させるため、基材を有機溶剤による脱脂処理、塩基性または酸性水溶液による化学的処理、研磨剤を用いた研磨処理、大気圧プラズマおよび低圧プラズマ等を用いたプラズマ処理、コロナ放電処理、火炎処理またはUVオゾン処理等の前処理を行っても構わない。

10 実施例

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

以下に実施例で使用した化合物の略号と名称を示す。

1) 2官能重合性モノマー

15 BPE100：2，2-ビス(4-メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル)
プロパン ($m+n$ の平均値は 2.6)

BPE200：2，2-ビス(4-メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル)
プロパン ($m+n$ の平均値は 4)

BPE500：2，2-ビス(4-メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル)

20 プロパン ($m+n$ の平均値は 10)

PDBP：2，2-ビス(4-メタクリロイルオキシポリプロポキシフェニル)
プロパン ($m+n$ の平均値は 4)

2) 多官能重合性モノマー

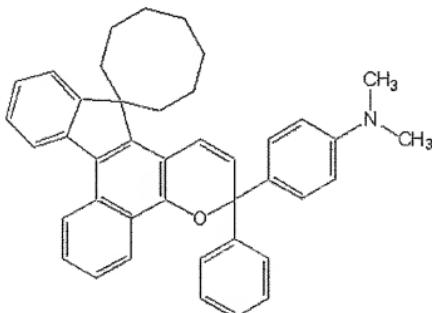
TMP-T：トリメチロールプロパントリメタクリレート

25 TMPT3EO：エトキシ化トリメチロールプロパントリメタクリレート

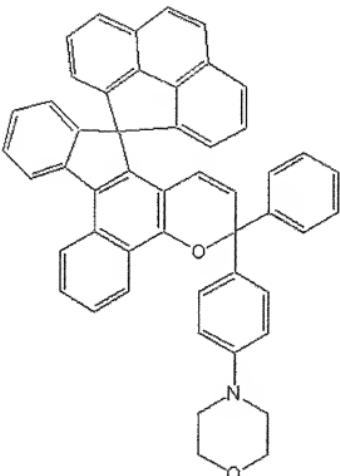
AD-TMP-4CL：カプロラクタン変性ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート。

3) その他の重合性モノマー

4 PGX : テトラプロピレンジコールジメタクリレート
 4 G : テトラエチレンジコールジメタクリレート
 M 90 G : 平均分子量 475 のメチルエーテルポリエチレンジコールメタクリレート
 5 A 200 : テトラエチレンジコールジアクリレート
 A 400 : ノナエチレンジコールジアクリレート
 APG 200 : トリプロピレンジコールジアクリレート
 PKA 5009 : メトキシポリエチレンジコールアリルエーテル ($n=11$)
 GMA : グリシジルメタクリレート
 10 α MS : α メチルスチレン
 MSD : α メチルスチレンダイマー
 U-1084 : ポリウレタンオリゴマー - テトラアクリレート ($M/v = 440$)
 EB-1830 : ポリエステルオリゴマー - ヘキサアクリレート ($M/v = 300$)
 - 4) 添加剤
 15 Tween 20 : ポリオキシエチレン (20) ソルビタンモノラウレート
 5) フォトクロミック化合物
 クロメン 1 : 下記構造の化合物 (該化合物の硬化性組成物中における退色半減期は 0.4 分である。)



クロメン 2 : 下記構造の化合物（該化合物の硬化性組成物中における退色半減期は0.3分である。）



5

6) 热重合開始剤

バーブチルND : t-ブチルバーオキシネオデカノエート。

7) 光重合開始剤

イルガキュア 819 : ピス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォ

10 スフィンオキサイド。

8) 強度特性

得られた硬化体を用いて厚さ2mm、直径5cmの円盤状の試験片を成形した後に該円盤状試験片の直径となる線上に周縁からそれぞれ4mmの点を中心とした直径2mmの2つの穴をドリル加工により穿孔し、得られた2つの穿孔に

15 それぞれ直径1.6mmのステンレス製の棒を貫通せしめ、試験片を貫通した

状態でこれら2本の棒をそれぞれ引張り試験機の上下のチャックに固定し、5m
m／分の速度で引張り試験を行なったときの引張り強度を測定した。測定は7つ
のサンプルについて行い、上下2点を除いた5サンプルについて平均値を求めた。

9) フォトクロミック特性

5 得られた硬化体（厚み2mm、直径5cmの円盤状）に、浜松ホトニクス製の
キセノンランプL-2480（300W）SHL-100をエアロマスフィルター
（コーニング社製）を介して20℃±1℃、重合体表面でのビーム強度365
nm=2.4mW/cm²、245nm=24μW/cm²で120秒間照射して発色させ、前記試料のフォトクロミック特性を測定した。各フォトクロミック
10 特性は次の方法で評価した。

① 最大吸収波長（λ_{max}）：（株）大塚電子工業製の分光光度計（瞬間マルチチャンネルフォトディテクターMCPD1000）により求めた発色後の最大吸収波長である。該最大吸収波長は、発色時の色調に関係する。

② 発色濃度{ε(120)-ε(0)}：前記最大吸収波長における、12
15 0秒間光照射した後の吸光度{ε(120)}と光照射する前の吸光度ε(0)との差。この値が高いほどフォトクロミック性が優れているといえる。

③ 退色半減期〔t_{1/2} (min.)〕：120秒間光照射後、光の照射を止めたときに、試料の前記最大波長における吸光度が{ε(120)-ε(0)}の1/2まで低下するのに要する時間。この時間が短いほど退色速度が速くフォトクロミック性が優れているといえる。

20 10) 鉛筆硬度

鉛筆の先端を尖らせて、垂直に1kgの荷重で押し当てる。荷重を加えたまま鉛筆を引っ張って、緩衝層に傷が付くかを試験して硬度を判定した。5Hの鉛筆で傷が付けば鉛筆硬度は4Hである。

25 11) ロックウェル硬度

JIS K7202に基づき決定される値であって、具体的には、硬化体試験片の表面に径6.350mmの剛球からなる圧子を用いて、基準荷重である10Kgfを加え、次に試験荷重である60Kgfを加え、再び基準荷重に戻したと

き、前後2回の基準荷重における圧子の浸入深さの差h(単位mm)から、 $130 - 500h$ という計算式により求めた。

実施例1

BPE 100 : 50重量部、TMPT : 5重量部、A200 : 5重量部、4G : 5重量部、GMA : 10重量部、 α MS : 5重量部、MSD : 1重量部を十分混合した。これにクロメン1を0.03重量部、熱重合開始剤としてパーブチルNDを1重量部添加し十分に混合した。この混合液をガラスモールドとエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガスケットで構成された鋳型の中に注入した。90℃で5時間熱重合させた後、硬化体を鋳型のガラス型から取り外した。次いで得られた硬化体のフォトクロミック特性および強度特性の評価を行なった。その結果を表1に示した。

実施例2

BPE 100 : 15重量部、BPE 500 : 10重量部、TMPT : 5重量部、4G : 4.9重量部、A200 : 5重量部、GMA : 10重量部、 α MS : 5重量部、MSD : 1重量部を十分混合した。これにクロメン1を0.03重量部、熱重合開始剤としてパーブチルNDを1重量部添加し十分に混合した。この混合液をガラスモールドとエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガスケットで構成された鋳型の中に注入した。90℃で5時間熱重合させた後、硬化体を鋳型のガラス型から取り外した。次いで、得られた硬化体のフォトクロミック特性および强度特性の評価を行なった。結果を表1に併せて示した。

実施例3～10

実施例1と同様に、表1記載の重合硬化性組成物を重合し硬化体を得、得られた硬化体のフォトクロミック特性および強度特性の評価を行なった。その結果を表1に示した。

比較例1

BPE 100 : 50重量部、TMPT : 20重量部、4G : 9重量部、A200 : 5重量部、GMA : 10重量部、 α MS : 5重量部、MSD : 1重量部を十分混合した。これにクロメン1を0.03重量部、熱重合開始剤としてパーブチ

30

ルNDを1重量部添加し十分に混合した。この混合液をガラスマールドとエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガスケットで構成された鋳型の中に注入した。
90°Cで5時間熱重合させた後、硬化体を鋳型のガラス型から取り外した。得られた硬化体のフォトクロミック特性および強度特性の評価結果を行い、その結果
5 を表1に示した。

比較例2、3

比較例1と同様に、表1記載の重合硬化性組成物を重合し硬化体を得た。得られた硬化体のフォトクロミック特性および強度特性の評価結果を表1に示した。

3 1

表1

No.	重合硬化性組成物			
	2官能重合性モノマー (重量部)	多官能重合性モノマー (重量部)	その他の重合性モノマー (重量部)	添加剤 (重量部)
実施例1	BPE100 50	TMP ^T 5	4G/A200/GMA/αMS/MSD 24/5/10/5/1	— クロゾン-1 0.03
実施例2	BPE100/BPE500 15/10	TMP ^T 5	4G/A200/GMA/αMS/MSD 49/5/10/5/1	— クロゾン-1 0.03
実施例3	BPE100 50	TMP ^T 10	4G/A200/GMA/αMS/MSD 22/2/10/5/1	— クロゾン-1 0.03
実施例4	BPE100 20	TMP ^T 5	4G/A200/GMA/αMS/MSD 54/5/10/5/1	— クロゾン-1 0.03
実施例5	BPE100/BPE500 5/30	TMP ^T 5	4G/A200/GMA/αMS/MSD 39/5/10/5/1	— クロゾン-1 0.03
実施例6	BPE100 50	TMP7350 15	4G/A200/GMA/αMS/MSD 9/10/10/5/1	— クロゾン-1 0.03
実施例7	PDPB 50	TMP ^T 5	4PGX/APG200/GMA/αMS/MSD 24/5/10/5/1	— クロゾン-2 0.03
実施例8	BPE100 50	TMP ^T 2	4G/A40/GMA/αMS/MSD 24/8/10/5/1	— クロゾン-2 0.03
実施例9	BPE200 20	TMP ^T 5	4G/M90G/GMA/αMS/MSD 44/15/10/5/1	— クロゾン-2 0.03
実施例10	BPE100 60	TMP ^T 15	4G/PKA500G/GMA/αMS/MSD 7/2/10/5/1	Tween20 1 0.03
比較例1	BPE100 50	TMP ^T 20	4G/A200/GMA/αMS/MSD 9/5/10/5/1	— クロゾン-1 0.03
比較例2	BPE100 50	—	4G/A200/GMA/αMS/MSD 32/2/10/5/1	— クロゾン-2 0.03
比較例3	—	TMP ^T 15	4G/A200/GMA/αMS/MSD 64/5/10/5/1	— クロゾン-2 0.03

表1 (つづき)

No.	強度特性 引張強度 (Kgf)	フォトクロミック特性:			
		λ_{max} (nm)	発色濃度	硬化体中 退色半減期 (分)	硬化生胶或物中 退色半減期(分)
実施例1	33	588	1.3	2.0	0.4
実施例2	27	588	1.3	2.0	0.4
実施例3	20	588	1.4	1.9	0.4
実施例4	27	588	1.3	2.0	0.4
実施例5	25	588	1.3	2.0	0.4
実施例6	34	588	1.3	2.2	0.4
実施例7	30	592	1.0	1.7	0.3
実施例8	35	592	0.8	1.8	0.3
実施例9	25	592	0.9	1.7	0.3
実施例10	17	592	0.9	1.7	0.3
比較例1	11	588	1.4	1.9	0.4
比較例2	35	592	0.6	4.2	0.3
比較例3	12	592	0.7	1.7	0.3

表1から、優れたフォトクロミック特性を有し、且つリムレス眼鏡に使用し得る強度を有する硬化体において、2官能重合性モノマーと多官能重合性モノマーを特定の割合で配合することにより、優れたフォトクロミック特性を有し、且つ、リムレス眼鏡に使用し得る強度を確保した硬化体が得られることが分かる。

5 実施例 1 1

TMPT : 30重量部、BPE500 : 60重量部、GMA : 10重量部を十分混合した。これにクロメン1を0.04重量部、光重合開始剤としてイルガキュア819を0.01重量部添加し遮光下で十分に混合した。この混合液をガラスモールドとエチレンー酢酸ビニル共重合体からなるガスケットで構成された鋳型の中に注入した。これに、メタルハライドランプを2分間照射した。照射終了後、硬化体を鋳型のガラスモールドから取り外した。

得られた硬化体のフォトクロミック特性および強度特性の評価結果を表2に示した。また表2におけるモノマー溶液の退色半減期とは硬化させる前の混合溶液(硬化性組成物)における退色半減期を意味する。

15 実施例 1 2

TMPT : 25重量部、BPE500 : 45重量部、U-1084 : 20重量部、GMA : 10重量部を十分混合した。これにクロメン1を0.04重量部、光重合開始剤としてイルガキュア819を0.01重量部添加し遮光下で十分に混合した。この混合液をガラスモールドとエチレンー酢酸ビニル共重合体からなるガスケットで構成された鋳型の中に注入した。これに、メタルハライドランプを2分間照射した。照射終了後、硬化体を鋳型のガラスモールドから取り外した。得られた硬化体のフォトクロミック特性および強度特性の評価結果を表2に示した。

実施例 1 3

25 TMPT : 25重量部、BPE500 : 45重量部、EB-1830 : 20重量部、GMA : 10重量部を十分混合した。これにクロメン1を0.04重量部、光重合開始剤としてイルガキュア819を0.01重量部添加し遮光下で十分に混合した。この混合液をガラスモールドとエチレンー酢酸ビニル共重合体からな

るガスケットで構成された鋳型の中に注入した。これに、メタルハライドランプを2分間照射した。照射終了後、硬化体を鋳型のガラスマールドから取り外した。

得られた硬化体のフォトクロミック特性および強度特性の評価結果を表2に示した。

5 実施例1 4

TMPT：20重量部、BPE100：30重量部、BPE500：40重量部（BPE100のモル数（a1）とBPE500のモル数（a2）との比は1.26である）、GMA：10重量部を十分混合した。これにクロメン1を0.04重量部、光重合開始剤としてイルガキュア819を0.01重量部、熱重合開始剤としてバーブチルIBを0.5重量部添加し遮光下で十分に混合した。この混合液をガラス板とエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガスケットで構成された鋳型の中に注入した。これに、メタルハライドランプを2分間照射した。照射終了後、90°Cで5時間熱重合させた後、硬化体を鋳型のガラス型から取り外した。得られた硬化体のフォトクロミック特性および強度特性の評価結果を表2に示した。

15 実施例1 5

AD-TMP-4CL：50重量部、BPE500：40重量部、GMA：10重量部を十分混合した。これにクロメン1を0.04重量部、光重合開始剤としてイルガキュア819を0.01重量部、熱重合開始剤としてバーブチルIBを0.5重量部添加し遮光下で十分に混合した。この混合液をガラス板とエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガスケットで構成された鋳型の中に注入した。これに、メタルハライドランプを2分間照射した。照射終了後、90°Cで5時間熱重合させた後、硬化体を鋳型のガラス型から取り外した。

得られた硬化体のフォトクロミック特性および強度特性の評価結果を表2に示した。

25 比較例4

TMPT：70重量部、BPE500：20重量部、GMA：10重量部を十分混合した。これにクロメン1を0.04重量部、光重合開始剤としてイルガキ

分混合した。これにクロメン1を0.04重量部、光重合開始剤としてイルガキュア819を0.01重量部添加し遮光下で十分に混合した。この混合液をガラスモールドとエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガスケットで構成された鋳型の中に注入した。これに、メタルハライドランプを2分間照射した。照射終了後、硬化体を鋳型のガラスモールドから取り外した。

得られた硬化体のフォトクロミック特性および強度特性の評価結果を表2に示した。

表2

No.	フォトクロミック特性				強度特性 引張強度/Kgf
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	発色濃度	硬化体 モ/マ一溶液	退色半減期/分	
実施例11	588	1.5	1.8	0.4	30
実施例12	588	1.4	1.9	0.4	35
実施例13	588	1.3	2.0	0.4	27
実施例14	588	1.5	1.8	0.4	32
実施例15	588	1.3	2.0	0.4	30
比較例4	588	1.4	1.8	0.3	11

実施例 1 6

T M P T : 1 0 重量部、B P E 1 0 0 : 6 0 重量部、A 4 0 0 : 2 0 重量部、G M A : 1 0 重量部を十分混合した。これにクロメン 1 を 0. 0 4 重量部、熱重合開始剤としてバーブチル ND を 1 重量部添加し十分に混合した。この混合液を
5 ガラスモールドとエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガスケットで構成された鋳型の中に注入した。9 0 ℃で 5 時間熱重合させた後、硬化体を鋳型のガラス型から取り外した。

得られた硬化体の強度特性の評価結果を表 3 に示した。

表 3 における硬化性組成物中の退色半減期は、同一濃度の硬化性組成物を調製
10 し別途測定したものである。
次に、本硬化体に、デスマジュール BL 3 4 7 5 (ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアネート基を活性メチレンでブロックしたもの; 住化バイエルウレタン(株)製)とデスマフェン 6 7 0 B A (ポリエステルポリオール; 同社製)を 1:1 の割合で混合した緩衝層用コーティング液をディッピングにより塗布し、
15 1 1 0 ℃で 3 0 分硬化した。さらに、ハードコート液 T S - 5 6 H (有機シリコン系ゾル; (株)トクヤマ製)をディッピングにより塗布し、1 2 0 ℃で 3 時間硬化した。なお、得られたハードコート品における緩衝層の厚さは 3 μm であり、その鉛筆硬度を測定したところ H であった。また、ハードコート品のハードコート面の鉛筆強度を測定したところ 8 H であった。
20 緩衝層およびハードコート層を形成させた硬化体の強度特性、およびフォトクロミック特性の評価結果を表 3 に併せて示した。

実施例 1 7

実施例 1 6 で得られた硬化体(緩衝層およびハードコート層形成前のもの)に、
25 ビスフェノール A 型エポキシ樹脂にトリエチルアミンを 5 重量% 添加した緩衝層用コーティング液をディッピングにより塗布し、1 1 0 ℃で 3 0 分硬化した。さらに、ハードコート液 T S - 5 6 H をディッピングにより塗布し、1 2 0 ℃で 3 時間硬化した。なお、得られたハードコート品における緩衝層の厚さは 3 μm であり、その鉛筆硬度を測定したところ 2 H であった。

緩衝層およびハードコート層を形成させた硬化体の強度特性、およびフォトクロミック特性の評価結果を表3に併せて示した。

実施例18

実施例16で得られた硬化体(緩衝層およびハードコート層形成前のもの)に、
5 KS(チタンジオキサイドを含む有機シリコン；クレハレンテック(株)製)からなる緩衝層用コーティング液をディッピングにより塗布し、110℃で30分硬化した。さらに、ハードコート液TS-56Hをディッピングにより塗布し、120℃で3時間硬化した。なお、得られたハードコート品における緩衝層の厚さは3μmであり、その鉛筆硬度を測定したところ6Hであった。
10 緩衝層およびハードコート層を形成させた硬化体の強度特性、およびフォトクロミック特性の評価結果を表3に併せて示した。

比較例5

実施例16で得られた硬化体(緩衝層およびハードコート層形成前のもの)を
60℃の10%水酸化ナトリウム水溶液中で10分間エッチングした後、ハード
15 コート液TS-56H(トクヤマ製の有機シリコン系ゾル)をディッピングにより塗布し、120℃で3時間硬化した。
得られたハードコート層を形成させた硬化体の強度特性、およびフォトクロミック特性の評価結果を表3に併せて示した。

表3

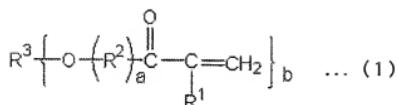
	強度特性 引張り強度/Kgf	$\lambda_{\text{max.}}$ /nm	フォトクロミック特性			その他特性 基材ロックウェル 硬度
			発色濃度	硬化体	退色半減期/分 硬化化成物中	
実施例16	hardtコート層形成前 hardtコート層形成後	22 22	588 588	1.4 1.4	1.9 1.9	0.4 0.4
						90 90
実施例17	hardtコート層形成前 hardtコート層形成後	22 22	588 588	1.4 1.4	1.9 1.9	0.4 0.4
						90 90
実施例18	hardtコート層形成前 hardtコート層形成後	22 22	588 588	1.4 1.4	1.9 1.9	0.4 0.4
						90 90
比較例5	hardtコート層形成前 hardtコート層形成後	22 15	588 588	1.4 1.4	1.9 1.9	0.4 0.4
						90 90

40

表3から、優れたフォトクロミック特性を有し、且つリムレス眼鏡に使用し得る強度を有する硬化体において、緩衝層を介してハードコート層を形成することにより、優れたフォトクロミック特性を有し、且つ、リムレス眼鏡に使用し得る強度を確保したハードコート層形成硬化体が得られることが分かる。一方、緩衝
5 層を介さずにハードコート層を形成すると、強度の低下がみられ、結果としてリムレス眼鏡に使用することができない。

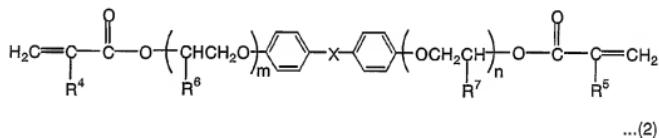
請 求 の 範 囲

1. (I) 下記式(1)



5 式中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 R^2 は $-CH_2-CH_2-O-$ 、
 $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ または $-C(=O)CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$
 $O-$ で表される基であり、 R^3 は 3 ~ 6 価の有機残基であり、 a は 0 ~ 3 の整
 数であり、 b は 3 ~ 6 の整数である、
 で表される多官能重合性モノマー

10 (II) 下記式(2)



式中、R⁴ および R⁵ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基であり、R⁶ および R⁷ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ~ 2 のアルキル基であり、基 -X- は -O-、-S-、-S(=O)₂-、-C(=O)-O-、-CH₂-、-CH=CH- または -C(CH₃)₂- で表される基であり、m および n は m + n が 0 ~ 30 となる整数である。

で表される2官能重合性モノマー、および

(III) フォトクロミック化合物、

を含有してなる重合硬化性組成物の硬化体からなり、
該硬化体中におけるフォトクロミック化合物(III)の退色半減期が該重合硬化性

組成物中におけるフォトクロミック化合物(III)の退色半減期の30倍より短く、そして引張り強度が15Kgf以上である、ことを特徴とするフォトクロミックレンズ基材。

5 2. 2官能重合性モノマー(II)が上記式(2)において $m+n$ が0～5である第1の2官能重合性モノマーと上記式(2)において $m+n$ が6～30である第2の2官能重合性モノマーとからなりそして第2の2官能重合性モノマーが第1の2官能重合性モノマーの3倍モル以下である請求項1に記載のレンズ基材。

10 3. 重合硬化性組成物が熱重合開始剤をさらに含有し、そして重合硬化性組成物が含有する全重合性モノマーを基準にして上記多官能重合性モノマー(I)および上記2官能重合性モノマー(II)をそれぞれ1～15重量%および10～80重量%で含有する請求項1に記載のレンズ基材。

15 4. 重合硬化性組成物が光重合開始剤をさらに含有し、そして重合硬化性組成物が含有する全重合性モノマーを基準にして上記多官能重合性モノマー(I)および上記2官能重合性モノマー(II)をそれぞれ1～60重量%および10～90重量%で含有する請求項1に記載のレンズ基材。

20 5. 重合硬化性組成物が2～6官能重合性ウレタンオリゴマーおよび2～6官能重合性ポリエステルオリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種のオリゴマーをさらに含有する請求項4に記載のレンズ基材。

6. (I) 上記式(1)で表される多官能重合性モノマー
25 (II) 上記式(2)で表される2官能重合性モノマー
(III) 上記重合性モノマー(I)および(II)とは異なる他の重合性モノマー
(IV) フォトクロミック化合物 および
(V) 热重合開始剤

を含有してなりそして全重合性モノマーを基準にして上記多官能重合性モノマー（I）、上記2官能重合性モノマー（II）および他の重合性モノマー（III）の含有量がそれぞれ1～15重量%、10～80重量%および5～89重量%である、ことを特徴とする重合硬化性組成物。

5

7. 多官能重合性モノマー（I）、2官能重合性モノマー（II）および他の重合性モノマー（III）の含有量がそれぞれ3～10重量%、20～60重量%および30～77重量%である請求項6に記載の組成物。

10 8. 2官能重合性モノマー（II）が上記式（2）において $m+n$ が0～5である第1の2官能重合性モノマーと上記式（2）において $m+n$ が6～30である第2の2官能重合性モノマーとからなりそして第2の2官能重合性モノマーが第1の2官能重合性モノマーの3倍モル以下である請求項6に記載の組成物。

15 9. （I）上記式（1）で表される多官能重合性モノマー
（II）上記式（2）で表される2官能重合性モノマー
（III）場合により、上記重合性モノマー（I）および（II）とは異なる他の重合性モノマー

20 （IV）フォトクロミック化合物 および
（V）光重合開始剤
を含有してなりそして全重合性モノマーを基準にして上記多官能重合性モノマー（I）、上記2官能重合性モノマー（II）および他の重合性モノマー（III）の含有量がそれぞれ1～60重量%、10～90重量%および0～89重量%である、ことを特徴とする重合硬化性組成物。

25

10. 多官能重合性モノマー（I）、2官能重合性モノマー（II）および他の重合性モノマー（III）の含有量がそれぞれ1～60重量%、20～90重量%および0～70重量%である請求項9に記載の組成物。

1 1. 2官能重合性モノマー (II) が上記式 (2)において $m+n$ が0～5である
る第1の2官能重合性モノマーと上記式 (2)において $m+n$ が6～30である
第2の2官能重合性モノマーとからなりそして第2の2官能重合性モノマーが第
5 1の2官能重合性モノマーの3倍モル以下である請求項9に記載の組成物。

1 2. 請求項1に記載のフォトクロミックレンズ基材、ハードコート層およびこ
れらの基材とハードコート層との間に存在し且つ鉛筆硬度がハードコート層の鉛
筆硬度よりも低い、該基材とハードコート層を接合するための緩衝層からなるこ
10 とを特徴とするフォトクロミックレンズ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003539

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F220/28, G02C7/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08F220/28, G02C7/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
REGISTRY (STN); CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-105139 A (Tokuyama Corp.), 10 April, 2002 (10.04.02), Full text & US 2003-36579 A1 & EP 1293522 A1	1,3-4,6-7, 9-10,12
X	WO 02/093236 A1 (Hoya Corp.), 21 November, 2002 (21.11.02), Full text & JP 2002-341297 A	1,3-4,6-7, 9-10,12
A	JP 11-269233 A (Tokuyama Corp.), 05 October, 1999 (05.10.99), Claims (Family: none)	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"g." document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 May, 2004 (17.05.04)

Date of mailing of the international search report
01 June, 2004 (01.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003539

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-338869 A (Tokuyama Corp.), 22 December, 1998 (22.12.98), Claims (Family: none)	1-12
A	WO 02/48220 A1 (Tokuyama Corp.), 20 June, 2002 (20.06.02), Full text & AU 2255802 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(I.P.C.))

Int. C17 C08F 220/28, G02C 7/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(I.P.C.))

Int. C17 C08F 220/28, G02C 7/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-105139 A(株式会社トクヤマ)2002.04.10, 全文 & US 2003-36579 A1 & EP 1293522 A1	1, 3-4, 6-7, 9-10, 12
X	WO 02/093236 A1(ホーヤ株式会社)2002.11.21, 全文 & JP 2002-341297 A	1, 3-4, 6-7, 9-10, 12
A	JP 11-269233 A(株式会社トクヤマ)1999.10.05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12

 C欄の続きをにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に難義を添起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ既先端の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当事者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 17.05.2004	国際調査報告の発送日 01.6.2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-08915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 佐々木 秀次 電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C(続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 10-338869 A(株式会社トクヤマ)1998.12.22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 02/48220 A1(株式会社トクヤマ)2002.06.20, 全文 & AU 2255802 A	1-12